

대한민국 특허청  
KOREAN INTELLECTUAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0044073  
Application Number PATENT-2002-0044073

출원년월일 : 2002년 07월 26일  
Date of Application JUL 26, 2002

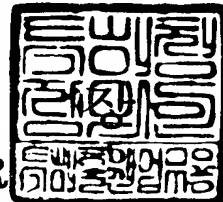
출원인 : 금호석유화학 주식회사  
Applicant(s) KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD



2002    년    12    월    05    일

특    허    청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.07.26
【발명의 명칭】	비대칭 다중블록 S B S 중합체 및 이의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Unbalanced multi-block SBS and method for the preparation thereof
【출원인】	
【명칭】	금호석유화학 주식회사
【출원인코드】	1-1998-000303-2
【대리인】	
【성명】	김익환
【대리인코드】	9-1998-000140-1
【포괄위임등록번호】	2001-065928-9
【대리인】	
【성명】	신창준
【대리인코드】	9-2001-000376-7
【포괄위임등록번호】	2001-065929-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	백남훈
【성명의 영문표기】	BAIK,NAM HOON
【주민등록번호】	570122-1480314
【우편번호】	305-720
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 1304호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김승일
【성명의 영문표기】	KIM,SEUNG IL
【주민등록번호】	700701-1038011
【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 104호
【국적】	KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 나동혁  
**【성명의 영문표기】** NA,DONG HYUK  
**【주민등록번호】** 711226-1155512  
**【우편번호】** 305-720  
**【주소】** 대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트 101동 407호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 진선우  
**【성명의 영문표기】** CHEEN,SUN WOO  
**【주민등록번호】** 720505-1056721  
**【우편번호】** 305-752  
**【주소】** 대전광역시 유성구 송강동 송강청솔아파트 207동 101호  
**【국적】** KR

**【발명자】**

**【성명의 국문표기】** 임병탁  
**【성명의 영문표기】** YIM,BYOUNG TAK  
**【주민등록번호】** 670222-1622226  
**【우편번호】** 305-729  
**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 102동 904호  
**【국적】** KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
 김익환 (인) 대리인  
 신창준 (인)

**【수수료】**

<b>【기본출원료】</b>	20 면	29,000 원
<b>【가산출원료】</b>	3 면	3,000 원
<b>【우선권주장료】</b>	0 건	0 원
<b>【심사청구료】</b>	6 항	301,000 원
<b>【합계】</b>		333,000 원

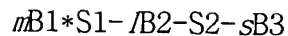
**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 열용융 접착제용 비대칭 다중블록 SBS 중합체에 관한 것으로서, 하기의 구조식을 갖는 중합체를 제공한다.



식에서 B는 부타디엔 블록을, S는 스티렌 블록을 의미하며  $l$ ,  $m$ ,  $s$ 는 블록간의 상대적인 크기로서 각각 큰 크기, 중간 크기, 작은 크기를 의미한다. 또한 \*는  $mB1$  블록과  $S1$ 블록 사이의 테이퍼블록을 나타내며 이들은 다음의 관계식을 만족시켜야 한다.

$$a) 0.01/lB2 \leq mB1 \leq 0.5/lB2 \text{ 및 } 0.01mB1 \leq sB3 \leq 0.5mB1$$

$$b) 0.5S1 \leq S2 \leq 1.5S1$$

$$c) 5\% \leq \% \leq 25\%$$

관계식 c)에서 %는 전체 스티렌 블록 중에서 테이퍼 블록이 차지하는 비율을 나타내는 값이다.

이러한 비대칭 다중블록 SBS 중합체는 열용융 접착제 제조시 가공성이 우수하여 작업시간을 단축시킬 수 있고, 루프 초기점착력, 180°박리강도, 접착유지력 등의 접착물성이 우수하며 내열성 또한 적정수준을 나타낸다.

## 【색인어】

비대칭, 블록, SBS, 중합체, 열용융, 부타디엔, 스티렌

**【명세서】****【발명의 명칭】**

비대칭 다중블록 S B S 중합체 및 이의 제조 방법{Unbalanced multi-block SBS and method for the preparation thereof}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 열용융 접착제에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 접착물성이 우수하면서도 내열성이 저하되지 않으며, 또한 접착제 제조시 가공성이 우수하여 생산성을 증대시킬 수 있는 열용융 접착제용 비대칭 다중블록 SBS에 관한 것이다.
- <2> SBS는 일반적으로 스티렌-부타디엔-스티렌 3중 블록을 포함하고 있는 블록 공중합체를 말하는데 이들의 용도는 다양하여 열용융 접착제용 이외에도 아스팔트 개질제, 플라스틱 개질제, 컴파운딩용 등으로 널리 사용되고 있다.
- <3> 이 중 열용융 접착제용으로 사용되는 SBS는 자체의 기계적물성이 우선시 되는 다른 용도의 SBS와는 달리 접착제 제조과정에서의 물성인 가공성과 제조후의 물성인 접착물성이 더 중요한 요소가 된다. 따라서 SBS를 이용하여 열용융 접착제를 제조할 때 우선 고려되어야 할 사항은 열용융 접착제 제조시 점착부여수지 및 오일등 타 재료와 잘 열용융 혼합되어야 한다. 점착부여수지 및 오일에 잘 혼합되지 않으면 접착제의 접착물성이 열악해지고 또한 열용융 접착제의 또다른 중요항목인 내열성이 떨어져 우수한 품질의

접착제를 제조할 수 없게 된다. 이러한 가공성 이외에도 접착물성 및 내열성을 만족시킬 수 있는 적절한 SBS 선정이 열용융 접착제 제조에 중요한 선행조건이 된다.

<4> 한편, 이러한 열용융접착제를 제조하기 위해서 많은 노력들이 전개되어 왔는데 SBS를 이용한 열용융 접착제 제조 초기에는 USP 3,265,765에 소개된 전통적인 스티렌-부타디엔-스티렌 3중 블록 SBS를 이용하여 열용융 접착제를 제조하였다. 그러나 이러한 3중 블록 SBS를 열용융 접착제 재료로 사용하기에는 내열성과 접착물성 중 접착유지력만이 우수하다는 점을 제외하고는 가공성 및 기타 접착물성이 열악하여 사용에 많은 제약을 받아왔다.

<5> 이러한 단점을 극복하기 위해서 USP 4,163,764에 소개된 다양한 커플링제를 이용하여 제조한 선형 또는 방사형 SBS를 열용융 접착제용으로 사용하였는데 이들은 가공성 측면에서는 어느정도 개선효과를 보여주었으나 그 외 물성은 3중 블록 SBS와 크게 다를 바 없었다.

<6> 상기 SBS가 완전 블록 SBS이기 때문에 가공성 및 접착물성에 불리하게 작용하는 것으로 판단하여 USP 4,051,199에 소개된 스티렌-부타디엔-스티렌 3중 블록에서 부타디엔 블록과 스티렌 블록 사이에 일정부분 스티렌과 부타디엔이 혼재되어 있는, 즉 일정부분 테이퍼 블록이 존재하는 테이퍼 블록 SBS를 열용융 접착제용으로 사용을 시도하였다. 그러나 이 또한 가공성이 약간 개선되었을 뿐 여타 물성은 상기 열거한 SBS와 크게 다르지 않았다.

<7> 이와같이 고전적인 3중블록 SBS는 완전 블록이든 테이퍼 블록이든 열용융

접착제로서 한계를 보였고 이러한 한계를 극복하고자 다중 블록 SBS를 열용융 접착제 재료로 사용하는 방법이 시도되었다. 최근까지 발표된 SBS 제조특허 중에서 USP 4,874,821호의 비대칭 4중 블록 SBS와 USP 4,603,155호의 중앙 테이퍼 다중 블록 SBS가 열용융 접착제용 SBS로 비교적 만족할 만한 결과를 보여주었다.

<8> USP 4,874,821호에 소개된 SBS는 스티렌/부타디엔-스티렌-부타디엔 4중 블록이며 비대칭 블록성을 갖는 SBS, 즉 초기 스티렌/부타디엔 블록에는 테이퍼 블록이 존재하지만 말단 스티렌-부타디엔 블록은 완전블록으로 존재하는 비대칭 4중 블록 SBS이다. 이러한 특징을 갖는 SBS를 이용하여 열용융 접착제를 제조하면 상기에 제시된 어느 SBS를 사용했을 때보다 양호한 가공성 및 접착물성을 보여주었다. 그러나 중합시 말단이 스티렌 음이온으로 존재하기 때문에 계내 또는 반응정지제에 존재하는 산소로 인해 원치 않는 산소 커플링반응이 최대 20%까지 일어나, 즉 고분자사슬 끼리 커플링하여 분자량을 2배 증가시키는 부반응이 증가하여 중합시 분자량 조절을 어렵게하는 문제점이 있다. 이러한 문제점이 증가하게 되면 SBS의 MI(Melt flow index) 값 하락현상으로 이어져 결국 접착제의 물성저하 현상으로 이어진다. 또한 180° 박리강도는 상기 열거한 SBS 보다는 우수하지만 여전히 미흡한 결과를 보여주고 있다.

<9> 한편 USP 4,603,155호에서는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록에서 중앙 부타디엔 블록에 부타디엔/스티렌 테이퍼블록을 2개 이상 갖도록하는 중합법이 소개되어 있다. 즉 스티렌-부타디엔/스티렌-부타디엔/스티렌-부타디엔-스티렌 형태의 중앙 테이퍼 다중블록 SBS이다. 이 또한 어느정도 만족할 만한 가공성 및 접착물성을 보였으며 중앙 부타디엔/스티렌 테이퍼 블록의 수가 증가 할 수록 더욱더 우수한 접착물성 특징을 보인다. 그러나 이 SBS 중합방법 역시 중합 후 고분자사슬 말단이 폴리스티렌 음이온으로 존재하기

때문에 산소 커플링의 부반응을 피할 수 없으며 또한 중합단계가 많아 상업생산 하기에 많은 어려움이 따른다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <10> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 점착부여수지 및 오일과의 용해도가 탁월하여 접착제 제조시간을 단축시킬 수 있는 다중 블록 SBS를 제공함을 그 목적으로 한다.
- <11> 본 발명의 다른 목적은 우수한 접착물성과 함께 적정수준의 내열성을 보유하는 접착제 제조용 다중 블록 SBS를 제공함에 있다.
- <12> 본 발명의 또다른 목적은 부반응이 억제되어 분자량조절이 용이하며, 점착유지력을 향상시키는 다중 블록 SBS를 제공함에 있다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <13> 본 발명의 상기와 같은 목적은 하기와 같은 식의 구조를 갖는 비대칭 다중블록 SBS에 의해 달성된다.
- <14> 
$$mB1 * S1 - lB2 - sB3$$
- <15> 식에서 B는 부타디엔 블록을, S는 스티렌 블록을 의미하며 l, m, s는 블록간의 상대적인 크기로서 각각 큰 크기, 중간 크기, 작은 크기를 의미한다. 또한 \* 는 mB1 블록과 S1블록 사이의 테이퍼블록을 나타내며 이들은 다음의 관계식을 만족시켜야 한다.



<16> a)  $0.01/B2 \leq mB1 \leq 0.5/B2$  및  $0.01mB1 \leq sB3 \leq 0.5mB1$

<17> b)  $0.5S1 \leq S2 \leq 1.5S1$

<18> c)  $5\% \leq * \% \leq 25\%$

<19> 관계식 c)에서 \*%는 전체 스티렌 블록 중에서 테이퍼 블록이 차지하는 비율을 나타내는 값이다.

<20> 이하, 상기와 같은 본 발명의 구성에 관하여 설명한다.

<21> 상기 비대칭 다중블록 SBS 제조방법은 알킬리튬을 개시제로 사용하고 탄화수소 용매하에서 이루어지는 음이온성 중합법으로, 1차 부타디엔 전부와 1차 스티렌 전부를 동시에 투입하여 테이퍼블록  $mB1 \cdot S1$ 을 만들거나 또는 1차 부타디엔 전부와 1차 스티렌 일부분만 투입하여 반응을 완전히 진행시킨 후 다시 나머지 1차 스티렌을 투입하여  $mB1 \cdot S1$  블록을 만들게 된다. 이렇게 만들어진 테이퍼 블록에 계속해서 2차 부타디엔을 투입하여 완전히 반응시키고, 또다시 2차 스티렌을 투입하여 완전히 반응시킨 후 마지막으로 3차 부타디엔을 투입하여 반응을 진행시키는 것을 특징으로 한다.

<22> 본 발명에서 말하는 SBS는 블록의 개수에 관계없이 스티렌-부타디엔-스티렌 블록을 포함하고 있는 스티렌-부타디엔 블록 공중합체를 의미하며, 또한 비대칭이라 함은 SBS 구조에서 블록형태가 테이퍼블록 또는 완전블록으로 일괄적으로 존재하지 않고 테이퍼블록을 가진 부타디엔-스티렌 블록부분과 테이퍼블록이 없이 완전블록으로만 이루어진 부

타디엔-스티렌 블록부분이 함께 존재하거나 각각의 동일성분 블록크기가 서로 다르게 존재하는 것을 의미한다.

<23> 한편, 테이퍼블록이라 함은 블록과 블록 사이의 랜덤(random)부분을 의미하는데, 이는 알킬리튬을 개시제로 사용하는 음이온 중합에서 스티렌과 부타디엔을 동시에 중합 반응 시키면 서로의 반응성 차에 의해 형성되는 블록이다. 즉 부타디엔이 먼저 반응하고 부타디엔이 대부분 소모되는 시점에서 스티렌이 반응하기 때문에 그 경계면에서는 점진적으로 스티렌블록 크기가 커지는 현상이 발생되며, 이 부분을 테이퍼블록이라 하는 것이다. 이러한 점진적 소블록을 당 업계에서는 일종의 랜덤부분으로 간주하며, 이러한 테이퍼블록의 함량분석은 통상 핵자기공명기기(NMR) 분석법을 이용한다. 테이퍼블록 함량은 고무의 성질을 결정적으로 변화시킬 수 있는 중요한 변수이기 때문에 본 발명에서도 그 범위를 정확한 수치로 명시하였다.

<24> 본 발명의 SBS 제조에 사용되는 단량체는 스티렌과 1,3-부타디엔이며, 개시제인 알킬리튬으로는 n-부틸리튬 또는 2차-부틸리튬 모두 사용이 가능하다. 개시제는 일시 투입할 수도 있고, 테이퍼블록이 형성되기 이전 시기까지는 분할투입 또는 서서히 연속적으로 투입할 수도 있다. 용매로는 시클로헥산, 노르말-헥산, 노르말-헵탄, 톨루엔을 단독 사용하거나 적절히 혼합하여 사용할 수 있으며, 용매와 단량체의 무게비는 8/1~3/1 범위에서 사용이 가능하다. 용매는 반응초기 한꺼번에 투입하여 중합을 개시할 수 있으며 또는 필요에 따라 2~3회 분할하여 투입할 수도 있다.

<25> 중합 개시온도는 공정상 중합 가능한 어느 온도에서도 무방하나 반응온도가 너무 낮으면 중합 소요시간이 길어져 생산성에 문제가 있고 반대로 너무 높으면 고온에서 일

부 고분자사슬이 망상구조를 갖게되어 SBS의 물성이 열악해지기 때문에, 최고온도 130℃ 미만에서 중합온도를 조절하는 것이 바람직하며 구체적으로 반응 개시온도는 30~70℃가 적당하다.

<26> 본 발명의 SBS내 부타디엔 블록에서 비닐함량은 8~50%의 범위를 가진다. 알킬리튬을 개시제로 사용한 음이온 중합반응에서 최저 비닐함량은 8% 수준이며, 중합시 통상 테트라하이드로퓨란 투입량을 조절함으로써 비닐함량을 맞춘다. 비닐 함량이 50% 이상이면 접착물성이 열악해 진다.

<27> 본 발명 SBS의 스티렌 함량은 20~50%의 범위를 가진다. 스티렌 함량이 20% 미만이면 열용융 접착제용으로 사용이 어려울 정도로 내열성이 열악해지며 50%를 넘으면 접착물성이 열악해진다.

<28> 본 발명에서 사용하는 알킬리튬 개시제의 투입량은 SBS 중합체의 목표 MI값, 즉 목표 분자량에 따라 달라진다. 이론적인 수평균 분자량 계산법은 다음식과 같다.

$$\frac{\text{총투입단량체량}(g)}{\text{알킬리튬량}(mole)} = \text{수평균분자량}(M_n)$$

<30> 본 발명 SBS의 MI 범위는 G type(200℃ ×5kg)으로 0.01~50g/10min 이며, 바람직하게는 5~40g/10min 범위이다. 이에 대한 알킬리튬 투입량은 단량체 100g당 대략 1.0~2.5 mmol 범위가 된다.

<31> 본 발명의 비대칭 다중블록 mB1-S1-B2-S2-sB3의 대표적인 중합순서는 다음과 같다.

<32> 12L 배치중합 반응기에 시클로-헥산 용매 5kg(S/M=5)과 테트라하이드로퓨란 0.15g(용매기준 30ppm)을 투입하고 스티렌 180g과 1,3-부타디엔 110g을 함께 투입한다. 워터배

스를 이용하여 반응기의 온도를 60℃로 맞춘 후, n-부틸리튬 0.019몰을 투입하여 반응을 개시시킨다. 20분 후 1차 최고온도인 73℃에 이르게 되며, 이때가  $mB1$  블록이 완성되는 단계이다. 다시 20분 후 79℃로 2차 최고온도에 오르는데 이 시기가  $S1$  블록이 완성되는 단계가 된다. 이로부터 10분 경과 후 1,3-부타디엔 470g을 투입한다. 20분 후 3차 최고 온도 92℃에 이르는데 이 때가  $B2$  블록 완성단계이다. 이 때로부터 10분 경과 후 스티렌 220g을 투입하고 계속 반응을 진행시킨다. 10분 후 4차 최고온도 85℃에 이르는데 이 때가  $S2$  블록 완성단계이다. 10분 후 1,3-부타디엔 20g을 투입하여 20분 동안  $sB3$  블록 형성반응을 진행시킨다. 각 중합단계마다 최고온도 도달 후 10분 동안 숙성시간을 갖는데, 이는 각 단계마다 실질적으로 단량체를 완전히 반응시키고 다음 단계를 진행시키기 위한 방법이다.

<33> 위의 중합공정대로 진행시키면서 본 발명의 비대칭 다중블록 SBS를 제조하기 위해서는 부타디엔 블록은  $0.01/B2 \leq mB1 \leq 0.5/B2$  및  $0.01mB1 \leq sB3 \leq 0.5mB1$  관계식을, 스티렌 블록은  $0.5S1 \leq S2 \leq 1.5S1$  관계식을 만족시킬 수 있도록 단량체의 투입량을 조절해야 한다.

<34> 만일  $mB1$  부타디엔 블록이 본 범위보다 작으면 열용융 접착제 제조시의 가공성 및 접착성(tack)이 열악해지며 반대로 크게 되면 가공성 및 접착성은 좋아지는 반면 접착유지력 및 신율 저하 현상이 발생된다. 한편  $sB3$ 가 규정 범위보다 작으면 접착유지력 및 180°박리강도가 저하되며 반대로 크게 되면 신율 및 접착성이 열악해지는 문제점이 있다. 한편 스티렌블록이 본 관계식의 범위를 벗어나면 루프 초기접착력을 제외한 모든 접착물성이 열악해진다.

- <35> 또한 스티렌 테이퍼블록 함량은 S1과 S2를 포함하는 전체 스티렌블록에 대하여,  $5\% \leq \text{스티렌 테이퍼블록} \% \leq 25\%$  관계식을 만족시켜야 하는데 테이퍼블록이 관계식 범위 미만이면 용해도 및 루프 초기점착력이 불리해지고 반대로 범위를 초과하게 되면 내열성 및 점착유지력이 열악해진다. 이러한 테이퍼블록 함량은 상기한 중합방법에 따르기만 하면 자연스럽게 제어가 가능한 값이다.
- <36> 한편 초기 스티렌과 부타디엔 블록 사이에 일정부분의 테이퍼 블록이 존재하도록 스티렌과 부타디엔을 함께 투입하고 있으나 좀더 확실한 스티렌 블록이 형성되도록  $5\% \leq * \% \leq 25\%$ 의 관계식이 성립하는 범위 내에서 S1을 나누어 투입할 수도 있다. 즉 mB1과 일부의 S1을 투입하고 반응이 완전히 진행된 후 나머지 S1을 투입할 수 있다.
- <37> 본 발명의 SBS는 비대칭 초기 테이퍼 다중블록 형태를 취하는데, 만약 모든 블록이 테이퍼블록 또는 완전블록을 취하거나, 또는 비대칭 후반 테이퍼블록 형태를 취하게 되면 만족스러운 점착물성을 기대할 수 없다. 즉 모든 블록이 테이퍼블록 형태를 취하게 되면 루프 초기점착력은 좋아지나 내열성 및 점착유지력이 열악해지며, 모두가 완전블록으로 이루어지면 점착유지력을 제외한 모든 점착물성 및 가공성이 열악해지고, 후반 테이퍼블록 형태를 취하게 되면 가공성 및 점착물성이 모두 열악해진다.
- <38> 중합반응이 끝나게 되면 적절한 반응정지제를 이용하여 말단에 형성된 부타디에닐 음이온의 활성을 없애야 하는데 이때 반응정지제로는 당 업계에서 통상적으로 사용하는 것을 적의하게 선정하여 사용할 수 있다. 예를 들면 물, 알콜류, 유·무기산류, 할로젠화 4족원소 등을 사용할 수 있다. 또한 반응 후 고분자 사슬의 노화현상을 억제하기 위해서 적절한 산화방지제를 투입해야 하는데 이때도 당 업계에서 통상적으로 사용하는 BHT,

Irganox 1076, Irganox 1520, Irganox 565, TNPP등을 단독 또는 조합하여 사용하면 된다

<39> 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 구체화하나, 본 발명의 기술적 사상이 이에 한정되는 것은 아니다.

<40> 본 발명의 실시예 및 비교예에서는 실험의 정확성을 기하기 위해서 반응정지제로 물을 5g, 산화방지제로는 Irganox 1076 및 Irganox 1520을 각각 0.2PHR씩 일괄적으로 사용하였다.

<41> 실시예 및 비교예의 중합반응에서 얻어진 고분자용액은 SBS가 용매에 녹아있는 꼴과 같은 점성의 상태를 유지하는데 용매를 제거하기 위해서 스팀 스트리핑핑(steam stripping)을 실시하였다. 용매가 제거된 SBS 함수 크럼(crumb)을 120℃ 롤 밀(roll mill)에서 건조한 후 3mm 정도 두께의 쉬트로 뽑은 후, 다시 이 쉬트를 열용융 접착제 제조시 용해가 용이하도록 0.5cm×0.5cm 정도의 크기로 잘랐다.

<42> 한편 열용융 접착제 제조 및 물성측정은 접착제 제조회사에서 사용하는 통상의 방법으로 수행하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 0.5cm×0.5cm 정도 크기의 SBS 칩 50g을 점착부여수지 110g, 오일 39g, 산화방지제 1g과 함께 스테인레스스틸(SUS) 용기에 투입하고 온도는 150~160℃를 유지하면서 교반기를 이용해 3시간 동안 열용융시켜 접착제를 제조하였다. 또한 고온에서의 열노화현상을 최소화시키기 위해서 계는 질소분위기를 유지하였다.

<43> 접착물성 측정 또한 당 업계에서 일반적으로 사용하고 있는 방법을 택했는데, 연화점은 ASTM E28 방법대로 글리세린 5℃/min의 속도로 승온하면서 접착제 위에 올려 놓

은 쇠구슬이 1인치 만큼 아래로 떨어질때의 온도를 측정하였으며, 루프 초기접착력은 1인치 너비의 테이프 시편을 루프 모양으로 만들고 피착재는 스테인레스스틸 판을 이용하여 ASTM D6195에 나와있는 루프 초기접착력 시험기를 사용하여 측정하였다. 180°박리강도는 1인치 너비의 테이프 시편을 피착재인 스테인레스스틸 판에 붙이고 이를 2kg 하중의 롤러를 이용하여 300mm/min 속도로 1회 왕복하여 압착한 후 시편의 한쪽 끝을 피착재로부터 180°각도로 300mm/min의 속도로 벗겨내는데 걸리는 힘을 측정하였다. 접착유지력은 스테인레스스틸 판에 너비 0.5인치 시편을 0.5인치×0.5인치 만큼 접착시킨 후 위 박리강도 측정 방법에서와 같이 압착한 후 여기에 1kg 하중의 추를 걸고 떨어질 때까지 걸리는 시간을 측정하였다.

<44> 본 발명에서 열용융 접착제 제조시 사용하는 시약에 관련된 사항은 표1과 같다.

<45> 【표 1】

재료	상품명	제조사	함량(wt%)
SBS	실시예1 및 비교예1-7 중합물	실험실 제조	25
접착부여수지	Escorez 5600	Exxon	55
오일	White oil 2150	미창석유	19.5
산화방지제	Irganox 1010	Ciba Specialty Chemicals	0.5

<46> [실시예1]

<47> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 스티렌 180g, 1,3-부타디엔 110g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.019몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후 모든 단량체가 소모된 시점에서 1,3-부타디엔 470g을 투입하고 계속 반

응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 220g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 또 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 20g을 투입하여 20분 동안 반응을 진행시켰다. 그후 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰고 산화방지제로 Irganox 1076과 TNPP를 각각 0.2 PHR씩 투입하였다. 그 후 상기한 방법대로 SBS 칩을 얻었다. 이후 접착제 제조과정 및 물성측정은 상기에서 설명한 순서대로 진행하였다. 본 실시예를 포함하여 하기 비교예에서 제조한 중합체 및 접착제의 물성값을 표2에 실었다.

<48> [비교예1]

<49> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 푸란 0.15g, 스티렌 200g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.021몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 600g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 200g을 투입하고 20분 동안 반응을 진행시킨 후 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<50> [비교예2]

<51> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로푸란 0.15g, 스티렌 400g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.036몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에



1,3-부타디엔 600g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 디메칠-디클로로실란 0.016몰을 첨가하여 커플링반응을 진행시켰다. 커플링제를 투입한 후 20분 동안 반응을 진행시킨 후 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<52> [비교예3]

<53> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 스티렌 200g 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.021몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 600g과 스티렌 200g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 최고온도에 도달되면 10분 후에 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<54> [비교예4]

<55> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 스티렌 200g, 1,3-부타디엔 100g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.02몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 500g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 200g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다.

반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<56> [비교예5]

<57> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라히드로 퓨란 0.15g, 스티렌 170g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.02몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 200g과 스티렌 30g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 200g과 스티렌 30g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 또 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 1,3-부타디엔 200g을 투입하고 계속반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 스티렌 170g을 투입하여 반응을 진행시켰다. 다시 최고온도에 도달되면 10분후에 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<58> [비교예6]

<59> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 1,3-부타디엔 110g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.019몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 180g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 470g과 스티렌 220g을 투입하여 계속 반응을

진행시켰다. 또 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 부타디엔 20g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 20분 동안 반응을 진행시킨 후 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<60> [비교예7]

<61> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 스티렌 200g, 1,3-부타디엔 200g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.019몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 200g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 200g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 또 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 200g을 투입하여 20분 동안 반응을 진행시켰다. 이어 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<62> [비교예8]

<63> 질소 대기하에서 12L 반응기에 시클로헥산 5kg, 테트라하이드로 퓨란 0.15g, 1,3-부타디엔 110g을 각각 투입하고 혼합하였다. 반응기 온도를 60℃로 맞춘 후 n-부틸리튬 0.019몰을 투입하여 반응을 개시시켰다. 발열반응이 진행되어 최고온도에 도달 될 즈음 스티렌 180g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 470g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 반응온도가 다시 최

고온도에 도달되면 10분 후에 스티렌 220g을 투입하고 계속 반응을 진행시켰다. 또 다시 반응온도가 최고온도에 도달되면 10분 후에 1,3-부타디엔 20g을 투입하여 20분 동안 반응을 진행시켰다. 이어 물 5g을 투입하여 반응을 종결시켰다. 이후 진행 과정은 실시예1과 같다.

<64> 실시예 1 및 비교예1 ~ 8에서 얻어진 중합체의 물성 및 접착물성을 표2에 나타내었다.

<65>

【표 2】

구 분		실시예	비교예							
		1	1	2	3	4	5	6	7	8
SBS 물성	구조	B/S-B-S-B (블록크기 상이)	SBS	SBS+SB	S-B/S	B/S-B-S	S-B/S-B/ S-B-S	B-S-B/S-B	B/S-B-S-B (블록크기 동일)	B/S-B-S-B (테이퍼블록 2%)
	MI (200℃ 5kg)	13	12	12	12	13	12	12	14	13
	스티렌 함량 (wt%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
접착 물성	용해도*	A	C	B	B	A	B	B	A	B
	연화점 [R&B] (℃)	73	75	74	74	73	74	72	71	73
	루프 초기점착 력 (gf/in)	2400	1800	1900	2000	2300	2300	2000	2400	2100
	180o 박리강도 (gf/in)	1400	1000	1000	1100	1200	1300	1200	1000	1300
	접착 유지력 (min)	400	410	400	400	390	400	390	370	400
* 용해도 : 접착제 제조시 SBS가 점착부여수지 및 오일에 완전히 용해되는 시간으로 구분함. A: 2.5시간 이내 용해 B: 3시간 이내 용해 C: 3시간 이상 소요										

<66> 실시예 1 및 모든 비교예로부터 제조된 SBS의 MI값 및 스티렌 함량은 모두 비슷한 것으로 나타났으나, 각 SBS를 이용하여 제조한 열용융 접착제의 접착물성은 하기와 같이 아주 다르게 나타났다.

<67> 실시예 1은 본 발명의 범위를 만족하는 비대칭 다중 블록 SBS로서, 용해도를 포함한 모든 접착물성이 아주 양호한 수준이다.

<68>        반면, 비교예 1은 초기 3중블록 형태의 SBS로서 용해도가 아주 열악하며 기타 물성 중에서도 접착유지력만이 우수함을 알 수 있다. 비교예 2는 커플링시킨 SBS로서, 비교예 1의 SBS에 비하여는 약간 양호한 편이나 접착유지력을 제외한 나머지 접착물성은 여전히 열악함을 알 수 있다. 비교예 3은 테이퍼 블록을 도입한 초기 SBS 형태로서, 이 또한 어느정도의 물성개선 효과는 있으나 접착유지력을 제외한 나머지 접착 물성은 그다지 좋지 못한 것으로 나타났다. 비교예 4는 비대칭 4중블록 SBS로서 대부분의 물성이 우수하나, 박리강도가 실시예 1에 비하여 약간 저하되는 특성이 있으며 전술한 바와 같이 블록말단이 스티렌 블록으로 이루어져 있어 생산시 분자량 제어가 어려운 단점이 있다. 비교예 5는 중앙 부분에 테이퍼 블록이 다수개 형성된 중앙 테이퍼 다중 블록으로서 대부분의 물성이 우수함을 알 수 있다. 하지만 이 또한 전술한 바와 같이 공정이 지나치게 복잡하여 생산성 측면에서는 불리하게 작용된다. 비교예 6은 테이퍼 블록이 후반에 형성된 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 형태의 SBS이나 실시예 1과 비교하면 모든 물성이 열악함을 알 수 있다. 비교예 7은 블록의 배열구조가 실시예1과 같으나 각 블록의 크기가 동일한 SBS, 즉 본 발명의 범위인 관계식 a) 및 b)를 벗어난 형태로서 용해도 및 접착물성은 우수하나 나머지 물성은 아주 열악함을 알 수 있다. 비교예 8 또한 실시예1과 동일한 블록구조를 가지고 있으나 스티렌 테이퍼 블록이 2%로 본 발명의 관계식 c)를 벗어난 형태로서 대부분의 물성이 실시예 1에 비해 떨어지는 결과를 보여주고 있다. 이 상에서 보는 바와 같이 실시예1의 중합물이 용해도 및 접착물성 측면에서 모두 우수하며 내열성 또한 적정수준을 유지함을 알 수 있다.

**【발명의 효과】**

<69>       상기에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 비대칭 다중블록 SBS는 열용융 접착제 제조시 가공성이 우수하여 작업시간을 단축시킬 수 있고, 루프 초기접착력, 180°박리강도, 접착유지력 등의 접착물성이 우수하며 내열성 또한 적정수준을 나타낸다. 또한 높은 스티렌 함량에도 불구하고 적절한 경도를 유지하면서 신율이 우수하고 일정수준의 기계적 물성값을 보이기 때문에 접착제용도 이외에도 범용 SBS 용도인 아스팔트개질제, 플라스틱개질제 및 컴파운딩용으로도 사용이 가능하다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

하기의 구조를 갖는 비대칭 다중 블록 SBS 중합체.

$$m B1 * S1 - l B2 - S2 - s B3$$

식에서 B는 부타디엔 블록을, S는 스티렌 블록을 의미하며  $l$ ,  $m$ ,  $s$ 는 블록간의 상대적인 크기로서 각각 큰 크기, 중간 크기, 작은 크기를 의미한다. 또한 \* 는  $mB1$  블록과  $S1$ 블록 사이의 테이퍼블록을 나타내며 이들은 다음의 관계식을 만족시켜야 한다.

$$a) 0.01 / B2 \leq mB1 \leq 0.5 / B2 \text{ 및 } 0.01 mB1 \leq sB3 \leq 0.5 mB1$$

$$b) 0.5 S1 \leq S2 \leq 1.5 S1$$

$$c) 5\% \leq * \% \leq 25\%$$

관계식 c)에서 \*%는 전체 스티렌 블록 중에서 테이퍼 블록이 차지하는 비율을 나타내는 값이다.

## 【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 비대칭 다중 블록 SBS 중합체의 스티렌 함량은 20 ~ 50 %임을 특징으로 하는 비대칭 다중블록 SBS 중합체.



## 【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 비대칭 다중 블록 SBS 중합체의 MI값은 G 타입이면서 0.01 ~ 50g/min임을 특징으로 하는 비대칭 다중블록 SBS 중합체.

## 【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 비대칭 다중블록 SBS 중합체의 비닐함량은 8 ~ 50 %임을 특징으로 하는 비대칭 다중블록 SBS 중합체.

## 【청구항 5】

탄화수소 용매하에서 1차 부타디엔과 1차 스티렌을 동시에 투입한 후 알킬리튬 개시제로 반응을 개시시켜 테이퍼 블록을 함유한  $mB1*S1$  블록을 형성시키는 단계;

상기  $mB1*S1$  블록에 2차 부타디엔을 투입하여  $mB1*S1-B2$  블록을 형성시키는 단계;

상기  $mB1*S1-B2$  블록에 2차 스티렌을 투입하여  $mB1*S1-B2-S2$  블록을 형성시키는 단계;

상기  $mB1*S1-B2-S2$  블록에 3차 부타디엔을 투입하여 1항 기재의  $mB1*S1-B2-S2-SB3$  중합체를 형성시키는 것을 특징으로 하는 비대칭 다중블록 SBS 중합방법.

## 【청구항 6】

탄화수소 용매하에서 1차 부타디엔과 1차 스티렌 일부를 동시에 투입한 후 알킬리튬 개시제로 반응을 개시시키고 단량체가 완전히 소모된 시점에서 나머지 1차 스티렌을 투입하여 테이퍼 블록을 함유한  $mB1*S1$  블록을 형성시키는 단계;

상기  $mB1*S1$  블록에 2차 부타디엔을 투입하여  $mB1*S1-B2$  블록을 형성시키는 단계 ;

상기  $mB1*S1-B2$  블록에 2차 스티렌을 투입하여  $mB1*S1-B2-S2$  블록을 형성시키는 단계;

상기  $mB1*S1-B2-S2$  블록에 3차 부타디엔을 투입하여 1항 기재의  $mB1*S1-B2-S2-S3$  중합체를 형성시키는 것을 특징으로 하는 비대칭 다중블록 SBS 중합방법.